

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AQUEOUS DISPERSION

Patent Number: JP10182978
Publication date: 1998-07-07
Inventor(s): SHIMIZU TATSUYA; SAKAGAMI TOSHIKI
Applicant(s):: JSR CORP
Requested Patent: ■ JP10182978
Application Number: JP19960356457 19961226
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L83/10 ; C08L33/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an aqueous dispersion that is excellent in storage stability and can form a clear and high-hardness coating layer excellent in weather resistance, adhesion, resistances to chemicals, water, hot water and fouling.

SOLUTION: This aqueous dispersion is prepared by dispersing a composite polymer prepared by chemically bonding (A) a polyorganosiloxane to (B) a vinyl copolymer obtained from a polymerizable silane monomer, a monomer bearing both a polymerizable unsaturated group and a group stable to ultraviolet rays and/or absorbing ultraviolet rays and other polymerizable monomers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)【発行国】日本国特許庁

(12)公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開平10-182978
(43)【公開日】平成10年(1998)7月7日

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 83/10
33/04
// C08L 87/00
C09D133/04
183/10
187/00

【FI】

C08L 83/10
33/04
87/00
C09D133/04
183/10
187/00

【審査請求】未請求【請求項の数】1【出願形態】FD【全頁数】16

(21)【出願番号】特願平8-356457

(22)【出願日】平成8年(1996)12月26日

(71)【出願人】

【識別番号】000004178

【氏名又は名称】ジェイエスアール株式会社

【住所又は居所】東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)【発明者】

【氏名】清水 達也

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】阪上 俊規

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】福沢 俊明

(54)【発明の名称】水系分散体

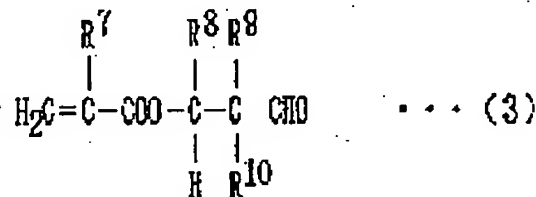
(57)【要約】

【課題】保存安定性が極めて優れており、しかも特に耐候性が優れ、かつ密着性、耐薬品性、耐水性、耐温水性、耐汚染性等に優れた、透明で高硬度の塗膜を形成することができる水系分散体を提供する。

【解決手段】水系分散体は、(A)ポリオルガノシロキサンと

(B)重合性シランモノマー、重合性不飽和基と紫外線安定

性基および／または紫外線吸収性基とを有するモノマー並びに他の重合性モノマーから得られるビニル系共重合体とが化学的に結合してなる複合重合体を水系媒体中に分散してなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ポリオルガノシロキサンと(B)重合性シランモノマー、重合性不飽和基と紫外線安定性基および／または紫外線吸収性基とを有するモノマー並びに他の重合性モノマーから得られるビニル系共重合体とが化学的に結合してなる複合重合体を水系媒体中に分散してなることを特

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系分散体に関わり、さらに詳しくは、特に保存安定性および耐候性が優れ、各種の基材表面に優れた塗膜を形成しうる水系分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、コーティング材は様々の分野で使用されており、その適用範囲は拡大の一途を辿っているが、それに伴い塗膜に対する要求性能もますます高度化し、近年では、密着性、耐有機薬品性、耐アルカリ性、耐候性、耐(温)水性、耐汚染性等に優れ、かつ硬度の高い塗膜を形成しうるコーティング材が求められている。このような要求の一部を満たすコーティング用組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイダルシリカの分散液およびシリコン変性アクリル樹脂からなる組成物(特開昭60-135465号公報)、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂からなる組成物(特開昭64-1769号公報)のほか、オルガノシランの部分縮合物、シリル基含有ビニル系樹脂、金属キレート化合物並びにβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類からなる組成物(特開平4-58824号公報)や、重合性シラン化合物、重合性紫外線安定性単量体および他の重合性単量体を必須成分とする単量体混合物を、末端ヒドロキシル基含有ポリシロキサンが存在下に溶液重合して得られる共重合体を含有する組成物(特開平4-202388号公報)等が提案されている。しかしながら、前記特開昭60-135465号公報および特開昭64-1769号公報記載の組成物から形成される塗膜は、長期にわたる紫外線暴露により光沢が低下するという欠点を有し、かつ前者の塗膜は耐熱性、耐有機薬品性等も不十分であり、また後者の塗膜は、保存安定性が充分ではなく、生産性や作業効率を高めるため固形分濃度を高くすると短時間でゲル化し易いという問題がある。また、前記特開平4-58824号公報記載の組成物は、保存安定性や耐紫外線性はある程度改善されているが、該組成物から形成される塗膜は、紫外線に暴露される期間が特に長期にわたると、光沢が次第に低下するという問題がある。さらに、前記特開昭4-202388号公報記載の組成物は、紫外線安定性単量体が共重合されており、該組成物から形成される塗膜の耐紫外線性は比較的良好であるが、ポリシロキサン成分の存在下に単量体混合物を溶液重合して共重合体を製造するため、重合反応の制御が困難であり、また組成物を分散液としたときの保存安定性が不十分であるという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の技術課題を背景としてなされたもので、その課題は、保存安定性が優れており、しかも特に耐候性が優れ、かつ密着性、耐有機薬品性、耐アルカリ性、耐(温)水性、耐汚染性等にも優れた、透明で高硬度の塗膜を形成しうる水系分散体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、(A)ポリオルガノシロキサンと(B)重合性シランモノマー、重合性不飽和基と紫外線安定性基および/または紫外線吸収性基とを有するモノマー並びに他の重合性モノマーから得られるビニル系共重合体とが化学的に結合してなる複合重合体を水系媒体中に分散してなることを特徴とする水系分散体、からなる。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。(A)ポリオルガノシロキサン 本発明における複合重合体を構成する一方の成分である(A)ポリオルガノシロキサンとしては、下記一般式(1) $R_1nSi(OR_2)_{4-n} \cdots (1)$ [一般式(1)において、 R_1 は炭素数1~8の有機基を示し、 R_2 は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基を示し、 n は0~2の整数である。]で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(1)」という。)が重縮合した構造を有するものが好ましい。一般式(1)において、 R_1 の炭素数1~8の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基や、 γ -クロロプロピル基、 γ -ブromoプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -(メタ)アクリルオキシプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -ジメチルアミノプロピル基、ビニル基、フェニル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基等を挙げることができる。また、 R_2 の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができ、炭素数1~4のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等を挙げることができる。

【0006】シラン化合物(1)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、

γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等のハロアルキルトリアルコキシシラン類; γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のグリシドキシアルキルトリアルコキシシラン類; γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン類; γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン類; γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシラン類; ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン類; フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のフェニルトリアルコキシシラン類; 3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン等の3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリアルコキシシラン類; ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類; テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン等のアシルオキシシラン類等を挙げることができる。これらのシラン化合物(1)のうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等が好ましい。前記シラン化合物(1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、シラン化合物(1)を2種以上使用する場合には、一般式 $R_1Si(OR_2)_3$ で表される化合物と一般式 $R_12Si(OR_2)_2$ で表される化合物とを組み合わせることが好ましい。この場合のシラン化合物(1)中の一般式 $R_1Si(OR_2)_3$ で表される化合物の含有率は、40重量%以上であることが好ましく、特に、 $CH_3Si(OR_2)_3$ で表される化合物を、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上含有する混合物を使用することにより、特に優れた水系分散体を得ることができる。本発明において、シラン化合物(1)は、そのままあるいは加水分解物および/またはその部分縮合物として使用される。この場合、後述するように、複合重合体を製造する際のシラン化合物(1)の重縮合反応により、ポリオルガノシロキサン鎖を形成しつつ、シラン化合物(1)に由来するヒドロキシシリル基と(B)ビニル系重合体中のヒドロキシシリル基との縮合反応が生起し、該ポリオルガノシロキサン鎖が該ビニル系重合体に化学的に結合することができる。シラン化合物(1)が前記部分縮合物である場合、そのポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「 M_w 」という。)は、好ましくは800~100,000、さらに好ましくは1,000~50,000である。

【0007】(B)ビニル系共重合体 次に、本発明における複合重合体を構成する他方の成分である(B)ビニル系共重合体は、重合性シランモノマー(以下、「モノマー」という。)、重合性不飽和基と紫外線安定性基および/または紫外線吸収性基とを有するモノマー(以下、「モノマー」という。)並びに他の重合性モノマー(以下、「モノマー」という。)から得られる共重合体である。モノマーとしては、下記一般式(2) $R_3Si(OR_4)(OR_5)(OR_6) \cdots (2)$ [一般式(2)において、 R_3 は重合性不飽和基を示し、 R_4 、 R_5 および R_6 は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルコキシアルキル基または炭素数1~5のアシル基を示す。]で表されるモノマーが好ましい。一般式(2)における R_3 の重合性不飽和基は、モノマーがモノマーおよびモノマーと共重合しうる限り特に限定されるものではない。このような重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル基、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、2-(メタ)アクリロイルオキシブチル基、3-(メタ)アクリロイルオキシブチル基、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル基、2-スチリルエチル基、3-スチリルプロピル基、4-スチリルブチル基等を挙げることができる。一般式(2)において、 $R_4 \sim R_6$ の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができる。また、 $R_4 \sim R_6$ の炭素数2~5のアルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、2-メトキシブチル基、3-メトキシブチル基、4-メトキシブチル基等を挙げることができる。また、 $R_4 \sim R_6$ の炭素数1~5のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、イソバレリル基等を挙げることができる。

【0008】モノマーにおける R_3 、 OR_4 、 OR_5 および OR_6 の組合せは特に限定されないが、好ましいモノマーの具体例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、2-スチリルエチルトリエトキシシラン等を挙げることができ、なかでも3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。本発明において、前記モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるモノマーの使用割合は、(B)ビニル系共重合体における全単量体の、通常、6

～70重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは10～30重量%である。この場合、モノマーの使用割合が6重量%未満では、塗膜の硬度が低下する傾向があり、また70重量%を超えると、貯蔵安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる。【0009】次に、モノマーは、重合性不飽和基と紫外線安定性基および/または紫外線吸収性基とを有するモノマーからなる。モノマーにおける重合性不飽和基は、モノマーがモノマーおよびモノマーと共重合しうる限りとくに限定されるものではない。モノマーにおいて、重合性不飽和基および紫外線安定性基あるいは紫外線吸収性基は、それぞれ1個以上存在することができ、複数存在する重合性不飽和基および紫外線安定性基あるいは紫外線吸収性基は、それぞれ相互に同一でも異なってもよい。モノマーの例としては、立体障害アミン化合物、サリチル酸化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物等の紫外線安定性化合物あるいは紫外線吸収性化合物に重合性不飽和基を導入したものを挙げることができる。本発明におけるモノマーとしては、重合性不飽和基を有する立体障害アミン化合物が好ましく、なかでも重合性不飽和基を有する立体障害ピペリジン化合物(以下、「ピペリジン系モノマー」という。)が特に好ましい。ピペリジン系モノマーは特に限定されないが、その好ましい具体例としては、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトニールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトニールアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトニールオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-クロトニールアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-クロトニールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトニール-4-クロトニールアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトニール-4-シアノ-4-クロトニールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトニール-4-クロトニールアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等を挙げることができる。これらのピペリジン系モノマーのうち、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジンが特に好ましい。

【0010】また、前記ピペリジン系モノマー以外のモノマーの例としては、フェニルサリチル酸(メタ)アクリレート、*t*-ブチルフェニルサリチル酸(メタ)アクリレート等のサリチル酸化合物; 2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2'-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]ベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物; 2-[2'-(メタ)アクリロイルオキシ-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-(メタ)アクリロイルオキシ-5'-*t*-オクチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-(メタ)アクリロイルオキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール化合物のほか、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニル(メタ)アクリレート、1, 3-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-2-プロピル(メタ)アクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。本発明において、前記モノマーは、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるモノマーの使用割合は、(B)ビニル系共重合体における全単量体の、通常、1～20重量%、好ましくは1～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%である。この場合、モノマーの使用割合が1重量%未満では、本発明で意図する長期にわたる塗膜の耐候性が低下する傾向があり、また20重量%を超えると、塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

【0011】次に、モノマーとしては、該モノマーがモノマーおよびモノマーと共重合しうる限り特に限定されるものではなく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*sec*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘプチル、(メタ)アクリル酸イソヘプチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸*n*-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸*n*-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸*n*-ウンデシル、(メタ)アクリル酸*n*-ドデシル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、

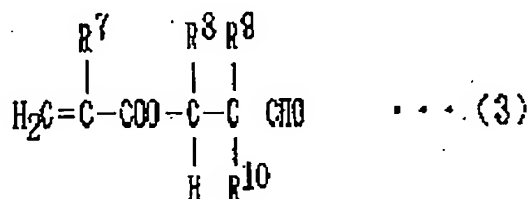
(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の1価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類; 2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシブチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2~20)、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート(プロピレングリコール単位数は例えば2~20)等のアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル類; エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2~20)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレングリコール単位数は例えば2~20)等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類; コハク酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、アジピン酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]等の非重合性多塩基酸と(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルとのエステル類; (メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類; (メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -トリフルオロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等の(メタ)アクリロニトリルあるいはそれらの誘導体類; (メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシ(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメトキシ(メタ)アクリルアミド、N-エトキシ(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエトキシ(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミドあるいはそれらの誘導体類や、親水性基含有モノマー、カルボニル基含有モノマー等を挙げることができる。

【0012】前記親水性基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、 α -クロロアクリル酸、 α -クロロメチルアクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸、 α -メトキシアクリル酸、 α -エトキシアクリル酸、コハク酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、アジピン酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]等のカルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基を含有するビニル系モノマー; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル等の水酸基含有ビニル系モノマー; 2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノエチルビニルエーテル、N, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有ビニル系モノマー; 1, 1, 1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド等のアミノイミド基含有ビニル系モノマー等を挙げることができる。

【0013】また、前記カルボニル基含有モノマーは、分子中にアルド基あるいはケト基に基づくカルボニル基を有するモノマーである。カルボニル基含有モノマーのうち、アルド基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクロレイン、クロトンアルデヒド、ホルミルスチレン、ホルミル- α -メチルスチレン、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリルアミドピバリンアルデヒド、3-(メタ)アクリルアミドメチル-アニスアルデヒドや、下記一般式(3)で表される β -(メタ)アクリロキシ- α 、 α -ジアルキルプロパナール類等を挙げることができる。

【0014】

【化1】



【0015】〔一般式(1)において、R7は水素原子またはメチル基を示し、R8は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示し、R9は炭素数1~3のアルキル基を示し、R10は炭素数1~4のアルキル基を示す。〕式(3)で表される β -(メタ)アクリロキシ- α 、 α -ジアルキルプロパナール類の

具体例としては、 β -(メタ)アクリロキシ- α , α -ジメチルプロパニール(即ち、 β -(メタ)アクリロキシビバリンアルデヒド)、 β -(メタ)アクリロキシ- α , α -ジエチルプロパニール、 β -(メタ)アクリロキシ- α , α -ジプロピルプロパニール、 β -(メタ)アクリロキシ- α -メチル- α -ブチルプロパニール、 β -(メタ)アクリロキシ- α , α , β -トリメチルプロパニール等を挙げることができる。また、ケト基を有するモノマーとしては、例えば、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン類(例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニル n -プロピルケトン、ビニル i -プロピルケトン、ビニル n -ブチルケトン、ビニル i -ブチルケトン、ビニル t -ブチルケトン等)、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン、ジビニルケトン、ジアセトン(メタ)アクリレート、アセトニトリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート-アセチルアセテート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート-アセチルアセテート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート-アセチルアセテート、ブタンジオール-1, 4-(メタ)アクリレート-アセチルアセテート等を挙げることができる。これらのモノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるモノマーの使用割合は、(B)ビニル系共重合体における全単量体の、通常、93~10重量%、好ましくは93~40重量%、さらに好ましくは93~55重量%、特に好ましくは90~70重量%である。この場合、モノマーの使用割合が93重量%を超えると、本発明で意図する長期にわたる塗膜の耐候性や塗膜の硬度が低下する傾向があり、また10重量%未満では、塗膜の耐水性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる。

【0016】(B)ビニル系共重合体は、前記モノマー~のそれぞれ少なくとも1種づつを任意に選択して製造することができ、例えば、塊状で、あるいは水系媒体中もしくは有機媒体中で、ラジカル重合することにより製造することができるが、有機溶剤中で重合することが好ましい。前記有機溶剤としては、例えば、芳香族炭化水素類、エーテル類、エステル類、アルコール類、ケトン類、アミド類等の1種以上の使用することができる。また、前記ラジカル重合に使用される重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキシド、イソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシド、ジ t -ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のパーオキシド類;アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスイソカプロニトリル、アゾビス(フェニルイソブチロニトリル)等のアゾ化合物や、前記パーオキシド類と還元剤とからなるレドックス触媒等を挙げることができる。これらのラジカル重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ラジカル重合開始剤の使用量は、全単量体に対して0.03~7重量%が好ましく、特に0.05~3重量%が好ましい。また、前記ラジカル重合に際しては、必要に応じて、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン成分を60重量%以上含有する α -メチルスチレンダイマー、ターピノール、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、 n -ヘキサデシルメルカプタン、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチルチウラムジスルフィド、トリクロロメタン、四塩化炭素、トリクロロエタン等の連鎖移動剤を使用することもできる。これらの連鎖移動剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記ラジカル重合に際して、単量体、ラジカル重合開始剤等の反応成分は、反応開始前に全量を添加してもよく、あるいはそれらの一部または全部を、反応開始後に分割あるいは連続して添加してもよい。重合温度は、重合媒体やラジカル重合開始剤の種類に応じて適宜選定されるが、通常、0~200℃であり、好ましくは0~100℃である。重合中、温度、攪拌速度等の反応条件を適宜に変更することもでき、また重合反応は、連続式、半連続式、回分式のいずれでも実施可能である。このようにして得られる(B)ビニル系共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、5,000~100,000、好ましくは10,000~70,000である。本発明において、(B)ビニル系共重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における(B)ビニル系共重合体の使用量は、(A)ポリオルガノシロキサン100重量部当たり、通常、2~900重量部、好ましくは10~400重量部、さらに好ましくは20~200重量部である。この場合、(B)ビニル系共重合体の使用量が2重量部未満では、塗膜の耐候性が低下する傾向があり、また900重量部を超えると、塗膜の耐アルカリ性が低下する傾向がある。

【0017】複合重合体 本発明における複合重合体は、前記(A)ポリオルガノシロキサンと前記(B)ビニル系共重合体とが化学的に結合し、かつ得られる複合重合体を水系媒体中に分散できる限り、適宜の方法で製造することができるが、特に、(イ)シラン化合物(1)を、モノマー、前記一般式(2)で表されるモノマーおよびモノマーから得られる(B)ビニル系共重合体の共存下、後述する金属キレート化合物および触媒量の水の存在下で、有機溶媒中で重縮合させたのち、反応溶液を水系媒体中に分散させ、次いで必要に応じて有機溶媒の少なくとも一部を除去する方法が好ましい。前記(イ)の方法によると、シラン化合物(1)の重縮合時に、シラン化合物(1)に由来するヒドロキシシリル基と(B)ビニル系共重合体中のモノマーに由来するヒドロキシシリル基とが縮合反応が生じ、(A)ポリオルガノシロキサンと(B)ビニル系共重合体とを化学的に結合させることができる。本発明においては、(A)ポリオルガノシロキサンに(B)ビニル系共重合体を化学的に結合させること

により、水系分散体の保存安定性が特に優れたものとなる。(イ)の方法において、シラン化合物(1)の重縮合時に存在する水の量は、シラン化合物(1)1モル当たり、通常、1.2~3モル、好ましくは1.3~2モル程度である。また、前記有機溶媒としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等が好ましい。これらの有機溶媒の一部は、重縮合後の反応溶液を水系媒体中に分散させる前に除去しておくこともできる。(イ)の方法における重縮合の反応条件は、温度が、通常、40~70℃であり、反応時間は、通常、1~8時間である。また(イ)の方法において、得られた複合重合体を水系媒体中に分散させる際には、乳化剤、pH調整剤等を使用することができる。前記乳化剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルりん酸エステル塩、脂肪酸塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテル等のノニオン系界面活性剤；カルボン酸型(例えばアミノ酸型、ペタイン型等)、スルホン酸型等の両性界面活性剤等の何れでも使用可能である。これらの乳化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに(イ)の方法において、(B)ビニル系共重合体がカルボキシル基やカルボン酸無水物基等の酸性基を有する場合は、シラン化合物(1)の重縮合後に、少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましく、また(B)ビニル系共重合体がアミノ基やアミンイミド基等の塩基性基を有する場合は、シラン化合物(1)の重縮合後に、少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましく、さらに(B)ビニル系共重合体が該酸性基と該塩基性基とを有する場合は、シラン化合物(1)の重縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あるいは少なくとも1種の酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、得られた複合重合体の親水性を高めて、該重合体の分散性を向上させることができる。前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン類；カセイカリ、カセイソーダ等のアルカリ金属水酸化物等を挙げることができ、また前記酸性化合物としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、しゅう酸、くえん酸、アジピン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類を挙げることができる。前記pH調節時のpH値は、通常、6~10、好ましくは7~8である。本発明の水系分散体において、複合重合体は水系媒体中に分散しているが、その分散状態は、粒子状あるいは水性ゾル状であることができる。この場合、複合重合体の平均粒子径は、通常、0.01~100μm、好ましくは0.05~10μmである。本発明の水系分散体における水系媒体は、本質的に水からなるが、場合によりアルコール等の有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。

【0018】さらに、本発明においては、下記する(C)金属キレート化合物および(D)β-ケト化合物を使用することが好ましい。(C)金属キレート化合物 (C)金属キレート化合物は、下記一般式 $Zr(OR_{11})_p(R_{12}COCHCOR_{13})_{4-p}$ 、 $Ti(OR_{11})_q(R_{12}COCHCOR_{13})_{4-q}$ または $Al(OR_{11})_r(R_{12}COCHCOR_{13})_{3-r}$ (各一般式において、R₁₁ および R₁₂ は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1~6のアルキル基を示し、R₁₃ は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~16のアルコキシ基を示す。)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の金属キレート化合物および/またはその部分加水分解物からなる。これらの(C)金属キレート化合物は、シラン化合物(1)の重縮合時に、(A)ポリオルガノシロキサンと(B)ビニル系共重合体との縮合反応を促進し、両成分からなる共縮合物を形成する作用をなすものと考えられる。(C)金属キレート化合物を表す前記各式において、R₁₁ および R₁₂ の炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができ、また R₁₃ の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができ、炭素数1~16のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基等を挙げることができる。前記各一般式中に R₁₁、R₁₂ あるいは R₁₃ が2個以上存在する場合、それぞれ相互に同一でも異なってもよい。このような(C)金属キレート化合物の具体例としては、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム等のチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシ・アセチルアセテートアルミニウム、イソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセテート)アルミニウム、モノアセチルアセテート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等を挙げることができる。これらの(C)金属キレート化合物のうち、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビ

ス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・エチルアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムが好ましい。本発明において、(C)金属キレート化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(C)金属キレート化合物の配合割合は、シラン化合物(1)100重量部に対して、通常、0.01~50重量部、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.5~10重量部である。このような配合割合で(C)金属キレート化合物を使用することにより、塗膜の耐候性がさらに改善される。

【0019】(D)β-ケト化合物 また、(D)β-ケト化合物は、下記一般式 R12COCH2COR13 で表されるβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類を少なくとも1種からなり、本発明のコーティング用組成物の保存安定性向上剤として作用するものである。即ち、(D)β-ケト化合物は、水系分散体の調製時に(C)金属キレート化合物中の金属原子に配位することにより、該金属キレート化合物による(A)ポリオルガノシロキサンと(B)ビニル系共重合体との縮合反応の促進作用を適度に抑制し、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと考えられる。前記一般式において、R12 および R13 は、(C)金属キレート化合物を表す前記各一般式のそれぞれ R12 および R13 と同義である。このような(D)β-ケト化合物の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタジオン、3,5-ヘプタジオン、2,4-オクタジオン、3,5-オクタジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン等を挙げることができる。これらの(D)β-ケト化合物のうち、特にアセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。本発明において、(D)β-ケト化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(D)β-ケト化合物の配合割合は、(C)金属キレート化合物1モル当たり、2モル以上、好ましくは3~20モル、さらに好ましくは4~15モルである。この場合、(D)β-ケト化合物の配合割合が2モル未満では、保存安定性の向上効果が低下する傾向がある。

【0020】他の添加剤 本発明の水系分散体は、前記複合重合体を必須成分とし、好ましくはさらに前記(C)金属キレート化合物および(D)β-ケト化合物を含有するが、所望により種々の他の添加剤を配合することができる。即ち、塗膜の硬度をより高めるために、コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナ(以下、これらをまとめて「(E)コロイド状添加剤」ともいう。)を少なくとも1種配合することができる。前記コロイド状シリカは、高純度無水ケイ酸を水および/または親水性有機溶媒中に分散した分散液であり、その平均粒径は、通常、5~100nm、好ましくは10~50nmで、固形分濃度は、通常、10~40重量%程度である。このようなコロイド状シリカは、例えば、スノーデック(S)、メタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル(以上、日産化学工業(株)製);カタロイド(S)、オスカル(以上、触媒化成工業(株)製);Ludex(米国デュポン社製);Syton(米国モンサント社製);Nalcoag(米国ナルコケミカル社製)等の商品名で市販されている。また、前記コロイド状アルミナは、水を分散媒とするpHが2.5~6の範囲のアルミナゾル、あるいは親水性有機溶媒を分散媒とするアルミナゾルであり、その平均粒径は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmで、固形分濃度は、通常、5~25重量%程度である。アルミナとしては、例えば合成アルミナ、ベーマイト、擬ベーマイト等が使用される。このようなコロイド状アルミナは、例えば、アルミナゾルー100、アルミナゾルー200、アルミナゾルー520(以上、日産化学工業(株)製)、アルミナクリヤーゾル、アルミナゾルー10、アルミナゾルー132(以上、川研ファインケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。本発明において、(E)コロイド状添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(E)コロイド状添加剤の配合割合は、固形分換算で、複合重合体100重量部に対して、通常、30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。この場合、(E)コロイド状添加剤の配合割合が30重量部を超えると、塗膜の密着性が低下する傾向がある。(E)コロイド状添加剤の添加方法は特に限定されるものではなく、本発明の水系分散体を調製する際および/または調製後の適宜の段階で添加することができるが、保存安定性の点で、水系分散体を調製する際に添加することが好ましい。

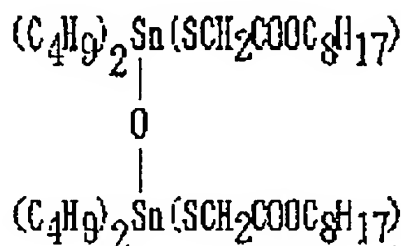
【0021】また、塗膜の着色、厚膜化、塗布される基材への紫外線透過防止等を発現させ、また防蝕性、耐候性等をより高めるために、(F)他の充填材を配合することもできる。(F)他の充填材としては、例えば、金属や合金;金属の酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物等の化合物;有機顔料、無機顔料等の非水溶性顔料等を挙げることができる。これらの成分は、粒子状、繊維状、ウエスター状もしくは鱗片状の形態で使用される。このような(F)他の充填材の具体例としては、鉄、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、銀、カーボンブラック、黒鉛、ステンレス鋼、酸化第二鉄、フェライト、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化第二ジルコニウム、二酸化珪素、亜酸化鉛、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、亜酸化銅、水酸化第二鉄、水酸化アルミニウム、消石灰、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸鉛、塩基性硫酸鉛、硫酸バリウム、石膏、二硫化モリブデン、硫化鉛、硫化銅、珪酸鉛、鉛酸カルシウム、ほう酸銅、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、フタル酸鉛、合成ムライト、クレイ、珪藻土、タルク、ベントナイト、雲母、緑土、コバルト緑、マンガン緑、ビリジャン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シューレ緑、緑土、クロム緑、亜鉛緑、ピグメントグリーン、群青、岩群青、紺青、コバルト青、セルリアンブルー、モリブデン青、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、ジンクエロー、クロム黄、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサーチ、ピグメントエロー、

黄土、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、鉛亜鉛、マンチソン白、マンガン白、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒等を挙げることができる。本発明において、(F)他の充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(F)他の充填材の配合割合は、(A)～(E)成分の固形分合計100重量部に対して、通常、300重量部以下である。この場合、(F)他の充填材の配合割合が300重量部を超えると、塗膜の密着性が低下する傾向がある。

【0022】また、硬化条件により(G)硬化促進剤を配合してもよく、比較的低い温度で硬化させるには、(G)硬化促進剤の併用が効果的である。このような(G)硬化促進剤としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；1, 2-エチレンジアミン、1, 6-ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミンのアミン類や、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン類；γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物；(C₄H₉)₂Sn(OCOC₁₁H₂₃)₂、(C₄H₉)₂Sn(OCOCH=CHCOOCH₃)₂、(C₄H₉)₂Sn(OCOCH=CHCOOC₄H₉)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(OCOC₁₁H₂₃)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(OCOCH=CHCOOCH₃)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(OCOCH=CHCOOC₄H₉)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(OCOCH=CHCOOC₈H₁₇)₂、Sn(OCOC₈H₁₇)₂等のカルボン酸型有機スズ化合物；(C₄H₉)₂Sn(SCH₂COO)₂、(C₄H₉)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COO)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂CH₂COO)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOCH₂CH₂CH₂CH₂OCOCH₂S)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOC₁₂H₂₅)₂、

【0023】

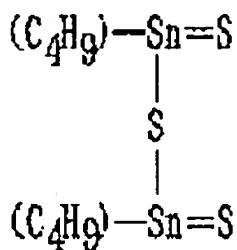
【化2】



【0024】等のメルカプチド型有機錫化合物；(C₄H₉)₂Sn=S、(C₈H₁₇)₂Sn=S、

【0025】

【化3】



【0026】等のスルフィド型有機錫化合物；(C₄H₉)₂Sn=O、(C₈H₁₇)₂Sn=O等の酸化物型有機錫酸化物と、エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機錫化合物等を挙げることができる。本発明において、(G)硬化促進剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(G)硬化促進剤の配合割合は、(A)～(F)成分の固形分合計100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下である。なお、前記(C)金属キレート化合物も、硬化促進剤として作用するものである。さらに、必要に応じて、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシラン等の脱水剤や、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料、顔料、分散剤、増粘剤、粘着剤、レベリング剤、防かび剤、防腐剤、老化防止剤、酸化防止剤、防曇剤、難燃剤等を配合することもできる。

【0027】水系分散体の調製 本発明の水系分散体は、好ましくは、複合重合体の製造法として示した前記(イ)の方法により調製したのち、必要に応じて(D)β-ケト化合物等を添加する方法により調製することができる。本発明の水系分散体の全固形分濃度は、好ましくは50重量%以下であり、その使用目的に応じて適宜調整される。例えば、コーティング材として薄膜形成および／または基

材への含浸を目的とする場合、通常、全固形分濃度が5～20重量%、好ましくは5～15重量%である。この場合、全固形分濃度が5重量%未満では、作業効率が低下し、また20重量%を超えると、薄膜形成および／または基材への含浸に止まらず、厚膜が形成されてしまうおそれがある。また、厚膜形成を目的とする場合や(F)他の充填材を分散させる場合は、通常、全固形分濃度が20～50重量%、好ましくは25～40重量%である。この場合、全固形分濃度が20重量%未満では、作業効率が低下し、また50重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。本発明においては、水系分散体の全固形分濃度を調整し、併せて粘度も調整するために、有機溶媒を使用することができる。このような有機溶剤としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等が好しい。前記アルコール類としては、例えば、1価または2価のアルコール、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができ、特に炭素数1～8の1価の飽和脂肪族アルコール類が好ましい。また、前記芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができ、前記エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を挙げることができ、前記エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、炭酸プロピレン等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の添加方法は特に限定されるものではなく、本発明の水系分散体を調製する際および／または調製後の適宜の段階で添加することができる。また場合により、複合重合体を製造する前記(I)の方法で使用した有機溶媒は、その少なくとも一部をそのまま水系分散体中に残留させることもできる。

【0028】本発明の水系分散体は、特にコーティング材として好適に使用することができるほか、印刷インキ、フロアポリッシュ剤、カーペット裏打ち剤、紙含浸剤、繊維含浸剤、セメント混和剤、離型剤等としても有用である。本発明の水系分散体からなるコーティング材を基材に適用した形態には、例えば、基材／コーティング材、基材／プライマー／コーティング材等を挙げることができる。前記基材は用途に応じて異なり、その例としては、鉄、アルミニウム、ステンレス等の金属；セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガ等の無機窯業系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂)等のプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミド等のプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラス等を挙げることができる。また、本発明の水系分散体からなるコーティング材は、劣化した塗膜の再塗工にも有用である。これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付け等を目的として、予め表面処理を施すこともできる。例えば、金属基材に対する表面処理としては、例えば、研磨処理、脱脂処理、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理等を挙げることができ、プラスチック基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂処理、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理等を挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨処理、目止め処理、模様付け処理等を挙げることができ、木材基材に対する表面処理としては、例えば、研磨処理、目止め処理、防虫処理等を挙げることができ、紙基材に対する表面処理としては、例えば、目止め処理、防虫処理等を挙げることができ、さらに劣化した塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレン処理等を挙げることができる。

【0029】コーティング材による塗布操作は、基材の種類や状態、塗布方法等によって異なる。例えば、金属基材の場合、防錆の必要があればプライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性(表面荒さ、含浸性、アルカリ性等)により塗膜の隠蔽性が異なるため、通常はプライマーを用いる。また、劣化した塗膜の再塗工の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラス等の場合は、用途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。プライマーを用いない場合、本発明の水系分散体における(B)ビニル系共重合体がカルボキシル基、酸無水物基、水酸基、カルボニル基あるいはグリシジル基のいずれか1種以上を0.5重量%以上含有することが好ましく、さらに好ましくはコーティング材の塗布に先立って前記表面処理を行う。プライマーの種類は特に限定されず、基材とコーティング材とを密着させる作用をもつものであればよく、基材の種類や塗工目的に応じて選択する。また、プライマーは、顔料等の着色成分を含有するエナメルでも、含有しないクリヤーでもよく、さらには専用の硬化促進剤を添加してもよい。プライマーの例としては、金属基材の場合、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができ、無機窯業系基材の場合、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン等を挙げることができ、プラスチック基材の場合、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリルウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマル

ジョン、ポリエステルエマルジョン等を挙げることができ、木材基材の場合、ニトロセルロースラッカー、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、ポリエステル等を挙げることができ、紙基材の場合、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができ、さらに劣化した塗膜の場合、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン等を挙げることができる。本発明の水系分散体からなるコーティング材は、これらの何れのプライマーにも密着可能であるが、好ましいプライマーは、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂である。また、用途によっては水や温度変化などの厳しい条件下で基材と塗膜との密着性が必要な場合は、前記プライマーを各種の官能基により変性することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合等を挙げることができる。このようなプライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0030】本発明の水系分散体からなるコーティング材を基材に塗工する際には、例えば、刷毛塗り、スプレー塗装、浸漬、ロール塗装、流し塗装、真空塗装、エアナイフ、ドクターブレード、遠心塗装、超音波塗装、スクリーン塗装、電着塗装、蒸着塗装等の適宜の塗工法あるいは塗工手段を採用することができる。これらの塗工操作は、バッチ式、半連続式あるいは連続式で実施することができる。塗工厚さは、1回の塗工で1～40 μ m程度とすることができ、2～3回の塗工では2～80 μ m程度とすることができ、塗工後、常温乾燥するか、あるいは30～200 $^{\circ}$ C程度の温度で2～30分程度加熱して乾燥することにより、塗膜を形成することができる。本発明の水系分散体からなるコーティング材が適用される基材は特に限定されるものではなく、その例としては、ステンレス、鉄、アルミニウム、セラミックス、セメント、ALC、瓦、ガラス、紙、木材、プラスチック、無機窯業基板、布帛等や、これらの複合材料を挙げることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。ここで、部および%は、特記しない限り重量に基づく。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。Mw 下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。試料溶液：樹脂1gをテトラヒドロフラン100ccに溶解した溶液、標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製、装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)、カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-8M(長さ50cm)、測定温度：40 $^{\circ}$ C、流速：1cc/分。保存安定性(G)硬化促進剤を含有しない水系分散体を、ポリエチレン製ビン中に常温で密栓保存して、目視により観察し、ゲルの有無により評価した。ゲルを生じていないものについては、BM型粘度計(東京計器(株)製)により粘度を測定し、変化率が20%以下のものを“変化なし”とした。密着性 JIS K5400に準拠した基盤目テストにより、粘着テープ剥離試験を3回実施して、基盤目100個のうち塗膜が基材に接着している平均数(n)により評価した。硬度 JIS K5400に準拠した鉛筆硬度により評価した。耐アルカリ性 試験片を、水酸化カルシウムの飽和水溶液中に連続60日間浸漬したのち、塗膜の表面状態を目視により観測して評価した。耐候性 耐候性は、JIS K5400に準拠して、サンシャインウエザーメーター(スガ試験機(株)製WEL-SUN HC型)を用い、3,000時間の照射試験を行ったのち、塗膜の状態を目視により観察して、下記基準で評価した。○：異常なし △：やや変化あり ×：変化が著しい 耐候性は、JIS K5400に準拠して、サンシャインウエザーメーター(スガ試験機(株)製WEL-SUN HC型)を用い、5,000時間の照射試験を行ったのち、塗膜の光沢を測定して、下記基準で評価した。○：光沢保持率が90%以上 △：光沢保持率が90%未満50%以上 ×：光沢保持率が50%未満 耐水性 試験片を、常温の水道水中に連続60日間浸漬したのち、塗膜の表面状態を目視により観測して評価した。耐温水性 試験片を、60 $^{\circ}$ Cの温水中に連続14日間浸漬したのち、塗膜の表面状態を目視により観測して評価した。汚染回復性 塗膜上に、カーボンブラック/灯油=1/2(重量比)の混合ペーストを塗り付け、室温で24時間放置したのち、スポンジを用いて水洗し、塗膜の汚染状態を目視により観測して、下記基準で評価した。○：汚染がない △：やや汚染されている ×：汚染が著しい 初期透明性 水系分散体を、厚さ1mmの石英板上に、乾燥膜厚が30 μ mになるように、アプリケーションで塗布したのち、80 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させて塗工した。この塗工石英板の波長400nmにおける透過率(%)を、吸光光度計((株)日立製作所製 U-3210)により測定した。紫外線暴露後透明性 初期透明性の評価に使用した塗工石英板に、QUV(Qパネル社製ソーラーアイ、FS-40ランプ)を用い、出力0.47W/m²・nm、飽和蒸気圧下、60 $^{\circ}$ Cの条件での8時間紫外線暴露(波長310nm)と50 $^{\circ}$ Cで4時間暗黒維持とを繰返して、延べ300時間の紫外線暴露を行った。その後、この塗工石英板の波長400nmにおける透過率(%)を、吸光光度計((株)日立製作所製 U-3210)により測定した。初期紫外線吸収率 初期透明性の評価に使用した塗工石英板について、波長360nmにおける吸収率(%)を、吸光光度計((株)日立製作所製 U-3210)により測定した。紫外線暴露後紫外線吸収率 紫外線暴露後透明性の評価に使用した塗工石英板に、QUV(Qパネル社製ソーラーアイ、FS-40ランプ)を用い、出力0.47W/m²・nm、飽和蒸気圧下、60 $^{\circ}$ Cの条件での8時間紫外線暴露(波長310nm)と50 $^{\circ}$ Cで4時間暗黒維持とを繰返して、延べ300時間の紫外線暴露を行った。そ

の後、この塗工石英板の波長200nmにおける吸収率(%)を、吸光度計((株)日立製作所製U-3210)により測定した。

【0032】製造例1((B)ビニル系共重合体の製造) 攪拌機および還流冷却器を備えた反応容器に、モノマーとして3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン15部、モノマーとして4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン5部、モノマーとしてジアセトンアクリルアミド6部、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸2-エチルヘキシル18部、アクリル酸5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部および1, 1, 1-トリメチルアミンメタクリルイミド1部、並びに溶剤としてイソプロピルアルコール85部を加えて、混合したのち、攪拌しつつ80°Cに加温し、アゾビスイソバレロニトリル3部をキシレン15部に溶解した溶液を30分かけて滴下した。次いで、80°Cでさらに5時間重合して、(B)ビニル系共重合体の溶液(固形分濃度50%)を得た。このビニル系共重合体は、Mwが12, 000であった。このビニル系共重合体を、ビニル系共重合体(B-1)とする。以上の結果を、表1に示す。

【0033】製造例2~3((B)ビニル系共重合体の製造) モノマーの組成を表1に示すとおりとした以外は、製造例1と同様にして、ビニル系共重合体(B-2) およびビニル系共重合体(B-3) を得た。

【0034】比較製造例1~2(比較用ビニル系共重合体の製造) モノマーの組成を表1に示すとおりとした以外は、製造例1と同様にして、比較用のビニル系共重合体(b-1) およびビニル系共重合体(b-2) を得た。

【0035】

【実施例】実施例1(複合重合体の製造) 攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシラン(I)としてメチルトリメトキシシラン70部とジメチルジメトキシシラン30部、製造例1で得たビニル系共重合体(B-1)50部、および金属キレート化合物としてジ-*i*-プロポキシ-エチルアセトアセテートアルミニウム5部を*i*-プロピルアルコール60部に溶解した溶液とを混合したのち、イオン交換水13部を加え、60°Cで4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 β -ケト化合物としてアセチルアセトン5部を添加して、全固形分濃度が35%の複合重合体の溶液を得た。〈乳化分散〉前記複合重合体の溶液に、30°C以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩2部と10%アンモニア水5部を加えよく混合して、pH7. 5に調節した。次いで、*i*-プロピルアルコール100部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水200部中に、2時間かけて徐々に加えてエマルジョンとした。次いで、このエマルジョンから、減圧下、50°C以下の温度で、*i*-プロピルアルコール、水を除去して、全固形分濃度40%の複合重合体の分散液を得た。次いで、前記分散液を25°Cに冷却し、多官能性ヒドラジン誘導体としてアジピン酸ジヒドラジドの10%溶液4部(カルボニル基とヒドラジノ基との当量比=1: 1)を添加して、約1時間攪拌したのち、水で固形分濃度35%に調整して、本発明の水系分散体(I)を調製した。水系分散体(I)の保存安定性の評価結果を、表-2に示す。

【0036】実施例2~6および比較例1~2 表2に示す配合処方を採用した以外は、実施例1と同様にして、本発明の水系分散体(II)~(VI)および比較用の水系分散体(i)~(ii)を調製した。各水系分散体の保存安定性の評価結果を、表2に示す。

【0037】試験例1~6および比較試験例1~2 水系分散体(I)~(VI)あるいは水系分散体(i)~(ii)を用いて、各試験片を得た。各試験片の評価結果を、表3に示す。

【0038】

【表1】

表 1

	製 造 例			比較製造例	
	1	2	3	1	2
ビニル系共重合体	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(b-1)	(b-2)
モノマー組成 (部)					
① 1-メタクリロイルオキシプロピルトリ メキシラン	15	30	10	—	15
② 4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2 6, 6-ペンタメチルセピリジン	5	—	1	5	—
② 4-メタクリロイルオキシ-8, 2, 6 1, 8-テトラメチルセピリジン	—	1	1	—	—
③ ジアセトンアクリルアミド	6	6	6	6	6
④ メタクリル酸メチル	40	38	43	45	43
⑤ メタクリル酸2-エチルヘキシル	18	9	23	23	20
⑥ アクリル酸	5	5	5	5	5
⑦ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10	10	10	10	10
⑧ 1, 1, 1-トリメチルアミンメタクリル イミド	1	1	1	1	1
溶剤組成 (部)					
・イソプロピルアルコール	85	85	85	85	85
・キシレン	15	15	15	15	15
性状					
樹脂濃度 (%)	50	50	50	50	50
Mw ($\times 10^3$)	12	11	13	12	10

【0039】

【表2】

表 2

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
水系分散体	I	II	III	IV	V	VI	i	ii
配 合 組 成 (部)	シリル化合物 (1) ・ ジメチルトリメトキシシリル ・ テトラエトキシシリル ・ ジメチルジメトキシシリル	70 — 30	60 40 —	70 — 30	70 — 30	4 — —	70 — 30	70 — 30
	ビニル系共重合体 ・ (B-1) ・ (B-2) ・ (B-3)	50 — —	50 — 50	— — 50	50 — —	50 — —	— — —	— — —
	・ (b-1) ・ (b-2)	— —	— —	— —	— —	— —	50 —	— 50
	(C) 金属キレート化合物 ・ ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム ・ ジイソプロポキシビス (アセチルアセテート) チタニウム ・ トリー-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム	5 — —	— 5 —	— — 5	5 — —	0.2 — —	5 — —	5 — —
	(D) β-ケト化合物 ・ アセチルアセトン ・ アセト酢酸ニチル	5 —	5 —	5 — 5	— 5	0.2 —	5 —	5 —
	イオン交換水	13	13	13	13	0.5	7	13
	(B) コロイド状添加剤 ・ メタノールシリカゾル	—	—	—	—	—	10	—
	イソプロピルアルコール	60	60	60	60	20	60	60
	固形分濃度 (%)	35	35	34	35	35	35	34
	保存安定性	○	○	○	○	○	○	○

【0040】
【表3】

表 3

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
水系分散体	I	II	III	IV	V	VI	i	ii
塗 密着性(100個中の個)	100	100	100	100	100	100	90	100
膜 硬度(鉛筆硬度)	2H	2H	2H	2H	2H	2H	F	2H
物 耐アルカリ性(60日浸漬)	○	○	○	○	○	○	やや 白化	○
性 耐候性①(3000時間照射)	○	○	○	○	○	○	△	○
耐候性②(5000時間照射)	○	○	○	○	○	○	×	△
耐水性(60日浸漬)	○	○	○	○	○	○	やや 白化	○
耐温水性(50℃14E浸漬)	○	○	○	○	○	○	やや 白化	○
汚染回復性	○	○	○	○	○	○	×	○
初期透明性(%)	100	100	100	100	100	100	50	100
紫外線暴露後透明性(%)	100	100	100	100	100	100	20	100
初期紫外線吸収率(%)	100	100	95	95	100	100	20	0
紫外線暴露後紫外線吸収率(%)	100	100	95	95	100	100	0	0

【0041】

【発明の効果】本発明の水系分散体は、保存安定性が極めて優れており、しかも特に耐候性に優れ、かつ密着性、耐薬品性、耐水性、耐温水性、耐汚染性等にも優れた、透明で高硬度の塗膜を形成することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)